

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-302348

(P2001-302348A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int CL'

C 04 B 35/49  
H 01 L 41/187

識別記号

F I

C 04 B 35/49  
H 01 L 41/18

テ-マコ-ト(参考)

T 4 G 0 3 1  
1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-117437(P2000-117437)

(22)出願日 平成12年4月19日(2000.4.19)

(71)出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(71)出願人 000239736

トーキンセラミクス株式会社

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地

(72)発明者 伊勢 理

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(74)代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外2名)

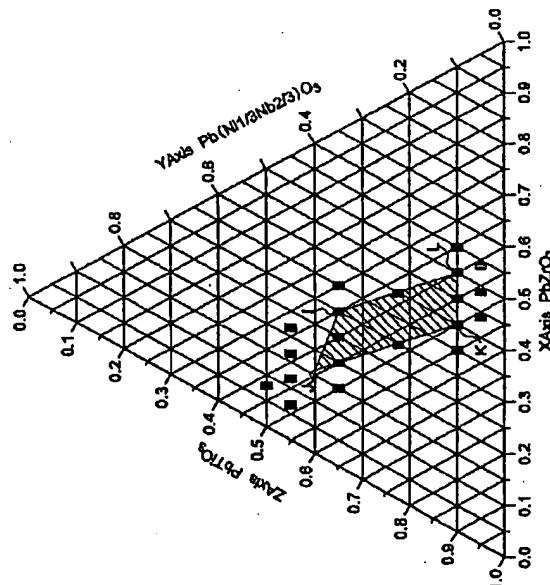
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【課題】 高電界下での圧電変位量が大きく、且つ比誘電率の温度変化が小さいとともに、絶縁性に優れた圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 圧電磁器組成物は、組成式  $a \text{ PbTiO}_3 + b \text{ PbZrO}_3 + c \text{ Pb(NiNb}_2\text{O}_8\text{)}_2$  ( $a + b + c = 100$ ) で表され、その組成範囲が、I点 ( $a = 35 \text{ mol\%}$ ,  $b = 30 \text{ mol\%}$ ,  $c = 35 \text{ mol\%}$ )、J点 ( $a = 44 \text{ mol\%}$ ,  $b = 16 \text{ mol\%}$ ,  $c = 40 \text{ mol\%}$ )、K点 ( $a = 50 \text{ mol\%}$ ,  $b = 40 \text{ mol\%}$ ,  $c = 10 \text{ mol\%}$ )、及びL点 ( $a = 40 \text{ mol\%}$ ,  $b = 50 \text{ mol\%}$ ,  $c = 10 \text{ mol\%}$ ) の組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分とし、d33を向上させるため、Pb成分量の調整、副成分を添加した組成からなる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式  $a \text{PbTiO}_3 + b \text{PbZrO}_3 + c \text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{2x})\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表され、その組成範囲が、図1のI点 ( $a=35 \text{ mol\%}$ ,  $b=30 \text{ mol\%}$ ,  $c=35 \text{ mol\%}$ )、J点 ( $a=44 \text{ mol\%}$ ,  $b=16 \text{ mol\%}$ ,  $c=40 \text{ mol\%}$ )、K点 ( $a=50 \text{ mol\%}$ ,  $b=40 \text{ mol\%}$ ,  $c=10 \text{ mol\%}$ )、およびL点 ( $a=40 \text{ mol\%}$ ,  $b=50 \text{ mol\%}$ ,  $c=10 \text{ mol\%}$ ) の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分とし、Pb量を0~3mol% (0を除く) の範囲で減少させた、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、-40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】請求項1記載の圧電磁器組成物において、母成分に対してLa, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち少なくとも1種を0~7mol% (0を除く) の範囲で添加し、かつPb量を0~5mol% (0を除く) の範囲で減少させた、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】組成式  $a \text{PbTiO}_3 + b \text{PbZrO}_3 + c \text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_{2x})\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表され、その組成範囲が、図1のI点 ( $a=35 \text{ mol\%}$ ,  $b=30 \text{ mol\%}$ ,  $c=35 \text{ mol\%}$ )、J点 ( $a=44 \text{ mol\%}$ ,  $b=16 \text{ mol\%}$ ,  $c=40 \text{ mol\%}$ )、K点 ( $a=50 \text{ mol\%}$ ,  $b=40 \text{ mol\%}$ ,  $c=10 \text{ mol\%}$ )、およびL点 ( $a=40 \text{ mol\%}$ ,  $b=50 \text{ mol\%}$ ,  $c=10 \text{ mol\%}$ ) の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分とし、La, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち1種類以上を0~5mol% (0を除く) の範囲で添加した、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、-40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項4】請求項1乃至3の内のいずれかに記載の圧電磁器組成物において、総量に対して、MnをMnOで表される酸化物に換算して、0~0.05wt% (0は含まない) の割合で含有し、-40°C~170°Cにおける比抵抗が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸ジルコン

2

酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に関するものであり、特に高電界下での圧電変位量が大きく、且つ比誘電率の温度変化が小さいとともに、絶縁性に優れた圧電磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、圧電磁器材料としては、PbTiO<sub>3</sub>やPbZrO<sub>3</sub>を主成分として含む圧電セラミックス(以下、PZT系圧電セラミックスと呼ぶ)や、複合ペロブスカイト類を第三、第四成分として固溶させた多成分系PZT系圧電セラミックスが、圧電定数が大であるために、圧電振動子を初めとしてアクチュエータ用の材料として広く利用されている。

【0003】これらの系の材料は、一般にモルフォトピック相境界(MPB)近傍組成において、圧電定数(d定数)等の圧電変位に寄与する特性が向上するため、アクチュエータ用材料としては、前記MPB近傍組成の圧電磁器材料が広く実用化されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記圧電定数は一般にEMAS-6100等で示された、共振-反共振法で求められた値であり、基本的には低電界(約数百V/m程度)印加時の圧電変位の割合を示している。これに対し、実際の圧電アクチュエータにおける駆動電界は、数百kV/m~数千kV/mにもなり、前記方法で求めた圧電定数が実用的な意味を持たない場合がある。さらに、近年圧電アクチュエータ利用範囲の広がりに伴い、広い温度範囲での特性安定性、特に静電容量の温度安定性が求められている。例えば、自動車用部品として圧電アクチュエータが使用される場合には、その使用環境に応じて、-40°C~170°Cにもなる広い温度範囲での特性安定性が要求される場合がある。これに対し、一般に前記MPB近傍組成での圧電磁器材料は、比誘電率の温度変動が大きくなり、広い温度範囲におけるアクチュエータ特性の安定性、特に静電容量の安定性に問題が生じている。

【0005】PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1-x</sub>Nb<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>系(以下、PNN-PZT系と呼ぶ)の圧電磁器組成物はd定数が大きいため、アクチュエータ素子用の圧電磁器材料として利用されている。

【0006】しかし、圧電アクチュエータの応用範囲が広がるにつれ、さらに大きなd定数を持つ材料が求められている。また、この系の圧電磁器材料は電気抵抗率が比較的小さく、積層型圧電素子のように、一層の厚みが100μm前後の素子に使用した場合、印加できる電圧を大きくできず、充分な特性を引き出せなかったり、使用中に絶縁破壊してしまう等の問題点が生じている。

【0007】また、前記PNN-PZT系圧電磁器材料は、電気抵抗率の温度変動も大きいため、特に前述のような広い温度範囲で使用する場合には、さらに信頼性が低下するなどの問題があった。

【0008】そこで、本発明の一技術的課題は、高電圧印加時の圧電歪定数が大きく、かつ、比誘電率の温度変化が小さく、高温度範囲での電気抵抗率も大きく、したがって、広い温度範囲で安定な特性を有するとともに絶縁性に優れた圧電磁器組成物を提供することにある。

【0009】また、本発明の特別な技術的課題は、アクチュエータ用材料として極めて有用な圧電磁器組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、組成式 $a\text{PbTiO}_3 + b\text{PbZrO}_3 + c\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表される圧電磁器組成物の圧電変位特性を種々調査した結果、その組成範囲が所定の領域にあり、Pb量を減少させることや、La, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素を副成分として添加する事で分極軸と同一方向に、500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位（以下、d33 (500 kV)）が母成分のみの場合より改善し、かつ、-40°C～170°Cの範囲における比誘電率の温度変化の劣化が少ない圧電磁器組成物を見いたした。また、上記記載の圧電磁器材料に対して、MnをMnOで表される酸化物に換算して、0～0.05 wt% (0は含まない) の割合で含有することにより、圧電磁器組成物の絶縁性が向上することを見出し、本発明を為すに至ったものである。

【0011】即ち、本発明によれば、組成式 $a\text{PbTiO}_3 + b\text{PbZrO}_3 + c\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表され、その組成範囲が、図1のI点 ( $a=35\text{ mol\%}$ ,  $b=30\text{ mol\%}$ ,  $c=35\text{ mol\%}$ )、J点 ( $a=44\text{ mol\%}$ ,  $b=16\text{ mol\%}$ ,  $c=40\text{ mol\%}$ )、K点 ( $a=50\text{ mol\%}$ ,  $b=40\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ )、およびL点 ( $a=40\text{ mol\%}$ ,  $b=50\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ ) の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分とし、Pb量を0～3 mol% (0を除く) の範囲で減少させた、分極軸と同一方向に、500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500 pm/V以上を示し、かつ、-40°C～170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

【0012】また、本発明によれば、前記圧電磁器組成物において、母成分に対してLa, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち少なくとも1種を0～7 mol% (0を除く) の範囲で添加し、かつPb量を0～5 mol% (0を除く) の範囲で減少させた、分極軸と同一方向に、500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500 pm/V以上を示し、かつ、40°C～170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

10 【0013】また、本発明によれば、組成式 $a\text{PbTiO}_3 + b\text{PbZrO}_3 + c\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表され、その組成範囲が、図1のI点 ( $a=35\text{ mol\%}$ ,  $b=30\text{ mol\%}$ ,  $c=35\text{ mol\%}$ )、J点 ( $a=44\text{ mol\%}$ ,  $b=16\text{ mol\%}$ ,  $c=40\text{ mol\%}$ )、K点 ( $a=50\text{ mol\%}$ ,  $b=40\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ )、およびL点 ( $a=40\text{ mol\%}$ ,  $b=50\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ ) の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分とし、La, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち1種類以上を0～5 mol% (0を除く) の範囲で添加した、分極軸と同一方向に、500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500 pm/V以上を示し、かつ、-40°C～170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

20 【0014】また、本発明によれば、前記いずれかの圧電磁器組成物において、総量に対して、MnをMnOで表される酸化物に換算して、0～0.05 wt% (0は含まない) の割合で含有し、-40°C～170°Cにおける比抵抗が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】まず、本発明の圧電磁器組成物について図面を参照しながら説明する。

【0016】図1は本発明の圧電磁器組成物の母成分の組成を三角座標で示す図である。

30 【0017】本発明の圧電磁器組成物は、組成式 $a\text{PbTiO}_3 + b\text{PbZrO}_3 + c\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_3$  ( $a+b+c=100$ ) で表され、その組成範囲が、図1のI点 ( $a=35\text{ mol\%}$ ,  $b=30\text{ mol\%}$ ,  $c=35\text{ mol\%}$ )、J点 ( $a=44\text{ mol\%}$ ,  $b=16\text{ mol\%}$ ,  $c=40\text{ mol\%}$ )、K点 ( $a=50\text{ mol\%}$ ,  $b=40\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ )、およびL点 ( $a=40\text{ mol\%}$ ,  $b=50\text{ mol\%}$ ,  $c=10\text{ mol\%}$ ) の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分としている。

40 【0018】本発明の圧電磁器組成物の一例は、この母成分からPb量を0～3 mol% (0を除く) の範囲で減少させることによって、分極軸と同一方向に500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500 pm/V以上を示し、かつ、-40°C～170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下とした圧電磁器組成物である。

【0019】また、本発明の圧電磁器組成物のもう一つの例は、前記圧電磁器組成物において、母成分に対してLa, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち少なくとも1種を0～7 mol% (0を除く) の範囲で添加した、分極軸と同一方向に、500 kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500 pm/V以上を示し、かつ、40°C～170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下とした圧電磁器組成物である。

を除く)の範囲で添加し、かつPb量を0~5mol% (0を除く)の範囲で減少させることによって、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下とした圧電磁器組成物である。

【0020】また、本発明の圧電磁器組成物のさらにもう一つの例は、前記母成分に、La, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち1種類以上を総量に対して0~5mol% (0を除く)の範囲で添加することによって、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、-40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下である圧電磁器組成物である。

【0021】また、本発明の圧電磁器組成物の別の例は、前記母成分に対して、La, Nd等のランタノイド元素およびSr等のアルカリ土類元素のうち少なくとも1種を総量に対して0~7mol% (0を除く)の範囲で添加するとともに、Pb量を0~5mol% (0を除く)の範囲で減少させることによって、分極軸と同一方向に、500kV/mの直流電界を印加したときの圧電変位が、500pm/V以上を示し、かつ、40°C~170°Cの範囲で、比誘電率の温度変化が300%以下である圧電磁器組成物である。

【0022】また、本発明の圧電磁器組成物の他の例は、前記いずれかの圧電磁器組成物において、総量に対して、MnをMnOで表される酸化物に換算して、0~0.05wt% (0は含まない)の割合で含有させたものであり、-40°C~170°Cにおける比抵抗が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である圧電磁器組成物である。

【0023】それでは、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】(第1の実施の形態)酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の原料とPb量減少させた酸化鉛( $\text{PbO}$ )を目標組成となるように秤量し、これらの原料粉をジルコニアボールとともにアクリルポットに入れ、20時間湿式混合した。

【0025】次に、これらの混合粉を脱水乾燥後、アルミナこう鉢中で予焼を行ってから、各予焼粉をアクリルポット中ジルコニアボールにて15時間湿式粉碎した。引き続き、脱水乾燥して得られた予焼粉碎粉にバインダを混合して加圧し、直径(Φ)20×厚み(T)3mmに成形した。この成形体を1100°C~1300°Cで2時間焼成し、各焼結体を1mmの厚さに加工した後、両面に銀ペーストを塗布して450°Cで焼き付けて電極を形成することにより、それぞれ組成の異なる試料とした。このようにして得られた各試料を3kV/mmで分極処理をし、HP4194Aと恒温槽を使用して、1

kHzの比誘電率 $\epsilon_r$ の温度特性を測定した。温度特性は、-40°C~400°Cの範囲で5°C~10°C毎に30分保持したのち、各温度での1kHzの $\epsilon_r$ を測定した。また、d33(500kV)は、中心点で支持した前記試料に、等速、2秒間で0V→500V→0Vの電圧を印加し、試料厚さ方向の変位をフリンジカウンタ式レーザ変位計を使用して測定して算出した。

【0026】図2は、d33(500kV)の測定例を示す図である。図2に示すように、厚さ1mmの測定試料に、500Vの直流電圧印加時(電界強度500kV/m)の変位量からd33(500kV)を算出した。

【0027】また、下記表1、2の試料1~26に母成分とPb減少材料のd33(500kV)と-40°C~170°Cでの $\epsilon_r$ の温度変化率を示す。表中、\*のついた試料No.は、本発明の範囲外を示している。

【0028】上記表1より、以下の事が読み取れる。すなわち、Pb量を減少することで温度特性を維持しつつd33(500kV)の向上が認められる。d33(500kV)の向上はPb減少量が1.5mol%程度をピークとして徐々に低下するとともに、Pb減少量が過剰になると試料の焼結性が低下はじめ、焼結温度の高温化、試料の特性劣化が生じ好ましくない。試料No.25, 26は、それぞれd33(500kV)の値が、500pm/V未満となるため、本発明の範囲に含まれない。これらの結果から、本発明の目標とする特性は、Pb減少量が0~3mol% (0は除く)の範囲で達成されることがわかる。

【0029】(第2の実施の形態)酸化鉛( $\text{PbO}$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の母成分原料と添加物元素として酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化ネオジウム( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )を目的組成となるように秤量し、第1の実施の形態と同様に試料を作成、諸特性の評価を行った。

【0030】下記表1及び表2の試料No.27~39に、添加物試料のd33(500kV)と、-40°C~170°Cでの $\epsilon_r$ の温度変化率を示す。下記表1及び表2中\*のついた試料No.は、本発明の範囲外を示している。下記表1より、以下の事が読み取れる。すなわち、各元素共に添加物量の増加に従いd33(500kV)の向上が認められると共に、 $\Delta \epsilon_r$ の値が劣化する。過剰にSrを添加した試料No.30は $\Delta \epsilon_r$ が300%を超えており本請求範囲より除外される。また、試料No.39は試料作成中に破損し測定できなかった。

【0031】(第3の実施の形態)酸化鉛( $\text{PbO}$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の母成分原料と添加物元素として酸化ランタン

(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ネオジウム(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)を目的組成となるように秤量し第1の実施の形態と同様に試料を作成、諸特性の評価を行った。下記表2の試料No. 40~64に、試料のd<sub>33</sub>(500kV)と、-40°C~170°Cでのε<sub>r</sub>の温度変化率を示す。表2中\*のついた試料No.は、本発明の範囲外を示している。下記表2より、以下の事が読み取れる。添加物の添加と共にPb量を減少す\*

\*ることで、単純に添加した場合よりも多量の添加物を添加でき、Δε<sub>r</sub>の劣化が少ない。また、Pb減少量と添加量を加算して0.99mol程度のバランスがとれている試料No. 42, 47, 54等では添加量が比較的小なくとも良好なd<sub>33</sub>(500kV)を示す。

## 【0032】

## 【表1】

備考	試料 No.	各成分			Pb 減少量 /mol%	添加物	d <sub>33</sub> (500kV) /pm·V <sup>-1</sup>	Δε <sub>r</sub> /%
		a	b	c				
*	1	43	12	45	—	—	530	500
*	2	44	18	40	—	—	670	170
*	3	39	21	40	—	—	1250	650
*	4	50	15	35	—	—	450	170
■	5	45	20	35	—	—	530	180
*	6	40	25	35	—	—	1000	230
*	7	35	30	35	—	—	800	280
*	8	30	35	35	—	—	700	700
*	9	47.5	30	22.5	—	—	520	160
*	10	37.5	40	22.5	—	—	750	290
*	11	55	35	10	—	—	470	150
*	12	50	40	10	—	—	520	160
*	13	45	45	10	—	—	700	170
*	14	40	50	10	—	—	600	270
*	15	35	55	10	—	—	520	700
*	16	51	44	5	—	—	420	160
*	17	46	49	5	—	—	480	190
*	18	41	54	5	—	—	400	280
	19	47.5	30	22.5	0.5	—	714	160
	20	47.5	30	22.5	1	—	811	160
	21	47.5	30	22.5	1.5	—	805	160
	22	47.5	30	22.5	2	—	717	150
	23	47.5	30	22.5	2.5	—	649	160
	24	47.5	30	22.5	3	—	570	170
*	25	47.5	30	22.5	4	—	306	180
*	26	47.5	30	22.5	5	—	283	170
	27	43	34.5	22.5	—	1.0mol%Sr	950	210
	28	43	34.5	22.5	—	3.0mol%Sr	1050	220
	29	43	34.5	22.5	—	5.0mol%Sr	1010	270
*	30	43	34.5	22.5	—	7.0mol%Nd	900	470
	31	43	34.5	22.5	—	0.05mol%Nd	1000	210
	32	43	34.5	22.5	—	0.1mol%Nd	835	200

\*本発明の範囲外

## 【0033】

## 【表2】

備考 No.	試料 No.	各成分			Pb 減少量 /mol%	添加物	$d_{33}(500\text{KV})$ /pm·V <sup>1/2</sup>	$\Delta \varepsilon/\%$
		a	b	c				
	33	43	34.5	22.5	—	0.3mol%Nd	1150	230
	34	43	34.5	22.5	—	0.5mol%Nd	980	300
	35	43	34.5	22.5	—	0.1mol%La	980	210
	36	43	34.5	22.5	—	0.3mol%La	980	210
	37	43	34.5	22.5	—	0.5mol%La	1080	210
	38	43	34.5	22.5	—	1.0mol%La	860	270
*	39	43	34.5	22.5	—	2.0mol%La	測定不可	測定不可
	40	43	34.5	22.5	1	0.1mol%La	1050	210
	41	43	34.5	22.5	1	0.3mol%La	1080	230
	42	43	34.5	22.5	1	0.5mol%La	1180	220
	43	43	34.5	22.5	2	0.1mol%La	1000	200
	44	43	34.5	22.5	2	0.3mol%La	1040	220
	45	43	34.5	22.5	2	0.5mol%La	1080	240
	46	43	34.5	22.5	1	0.05mol%Nd	1080	210
	47	43	34.5	22.5	1	0.1mol%Nd	1120	220
	48	43	34.5	22.5	1	0.3mol%Nd	1050	240
	49	43	34.5	22.5	2	0.05mol%Nd	1130	220
	50	43	34.5	22.5	2	0.1mol%Nd	1110	220
	51	43	34.5	22.5	2	0.3mol%Nd	1040	270
	52	43	34.5	22.5	1	1.0mol%Sr	970	200
	53	43	34.5	22.5	1	3.0mol%Sr	1000	210
	54	43	34.5	22.5	2	1.0mol%Sr	1060	210
	55	43	34.5	22.5	2	3.0mol%Sr	1050	220
	56	43	34.5	22.5	2	5.0mol%Sr	1080	260
	57	43	34.5	22.5	3	1.0mol%Sr	1010	200
	58	43	34.5	22.5	3	3.0mol%Sr	1040	210
	59	43	34.5	22.5	3	5.0mol%Sr	1100	270
	60	43	34.5	22.5	4	3.0mol%Sr	1150	210
	61	43	34.5	22.5	4	5.0mol%Sr	1200	260
	62	43	34.5	22.5	5	3.0mol%Sr	1120	210
	63	43	34.5	22.5	5	5.0mol%Sr	1100	250
	64	43	34.5	22.5	5	7.0mol%Sr	1000	300

\*印は本発明の範囲外

【0034】(第4の実施の形態)酸化鉛(PbO),酸化チタン(TiO<sub>2</sub>),酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>),酸化ニッケル(NiO),酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の母成分原料と添加物元素として酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),酸化ネオジウム(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>),炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>)を目的組成となるように秤量し、第1の実施の形態と同様に試料を作成し、-40°C, 170°Cそれぞれでの比抵抗を測定した。その結果の一例を図3に示す。図3から、恒温領域では比抵抗が低下するものの、MnOとしてMnCO<sub>3</sub>を極微量添加するだけで、比抵抗が顕著に向上し、本発明の目標値を満足することがわかる。また、MnOの添加量は、0.05wt%を超えると、それ以上の比抵抗向上効果は望め無いことがわかった。MnOの過剰な添加は、圧電定数などの圧電特性を劣化させる傾向もあるため、0.05wt%以下が、本

30

発明の目標に対して適当な値であると判断できる。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、高電圧印加時の圧電歪定数が大きく、かつ、比誘電率の温度変化が小さく、高温度範囲での電気抵抗率も大きいことから、広い温度範囲で安定な特性を有するとともに絶縁性に優れた圧電磁器組成物を提供でき、アクチュエータ用材料として極めて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

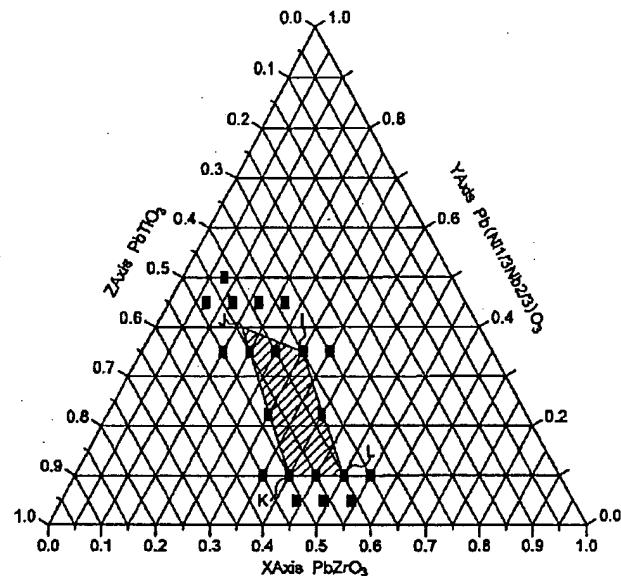
【図1】本発明の圧電磁器組成物の母成分の組成を三角座標で示す図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態で示した、d33(500kV)測定方法の概念を示す図であり、印加電圧と圧電変位の関係を示す図である。

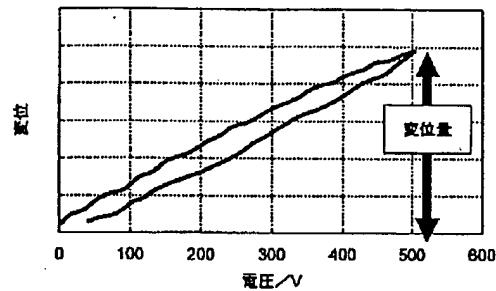
【図3】本発明の第4の実施の形態によるMnO添加量と、比抵抗の関係を示す図である。

40

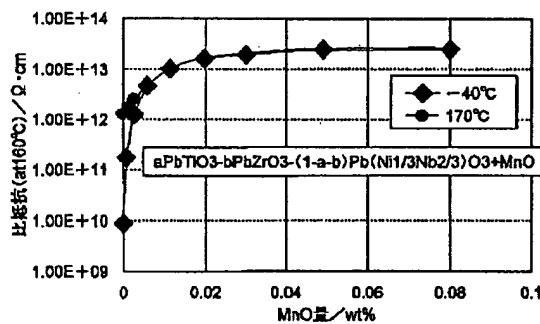
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 間宮 洋一  
宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号  
株式会社トーキン内

(72)発明者 川上 祥広  
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 トーキンセラミクス株式会社内  
F ターム(参考) 4G031 AA02 AA05 AA07 AA09 AA11  
AA12 AA14 AA19 AA23 AA32  
BA09 BA10 GA02

BEST AVAILABLE COPY